

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## HAIR DYEING ASSISTANT FOR ACID DYE

Patent Number: JP3044314  
 Publication date: 1991-02-26  
 Inventor(s): KAIYA ATSUSHI; others: 02  
 Applicant(s): NIPPON PETROCHEM CO LTD  
 Requested Patent: ☐ JP3044314  
 Application: JP19890181350 19890713  
 Priority Number(s):  
 IPC Classification: A61K7/13  
 EC Classification:  
 Equivalents: KR166059

### Abstract

**PURPOSE:** To obtain the subject safe hair dyeing assistant for acid dyes containing one or more selected from squalene, squalane and partially hydrolyzed squalene as the essential components, having a low dermatopathy, providing a natural feeling and capable of improving the degree of dyeing.  
**CONSTITUTION:** One or more selected from squalene, squalane and partially hydrolyzed squalene are emulsified using one selected from a nonionic surfactant, a cationic surfactant and an amphoteric surfactant. An organic carboxylic acid (e.g. succinic acid) is preferably added thereto in an amount of 0.01-0.5wt.% and the pH value of the resultant emulsified composition is adjusted to  $\geq 3.0$  and  $< 7.0$ . A solvent (e.g. alcohol or liquid paraffin) is further added thereto as necessary to obtain the objective material. The above-mentioned surfactant is used in an amount of 1-200 pts.wt. based on 100 pts.wt. the above-mentioned one selected from squalene, etc. The resultant objective hair dye assistant can be used in a form of aqueous solution, emulsion, cream, paste, gel, etc.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-44314

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)2月26日

A 61 K 7/13  
// C 08 L 91/00

LSG

8314-4C  
6770-4J

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑮ 発明の名称 酸性染料用染毛助剤

⑯ 特 願 平1-181350

⑰ 出 願 平1(1989)7月13日

⑱ 発 明 者 海 谷 篤 神奈川県川崎市麻生区上麻生2-4-7  
⑱ 発 明 者 中 村 富 夫 神奈川県川崎市中原区宮内438  
⑱ 発 明 者 伊 藤 直 人 千葉県木更津市大久保4-3-2  
⑲ 出 願 人 日本石油化学株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号  
⑳ 代 理 人 弁理士 秋元 輝雄

明 細 書

1. 発明の名称

酸性染料用染毛助剤

2. 特許請求の範囲

(1) スクワレン、スクワラン、スクワレン部分水素化物から選択された少なくとも一種を必須成分として含み、非イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、および両性界面活性剤のいずれかにより乳化され、かつpH値が3.0以上7.0未満である乳化組成物から成る、酸性染料を用いた染毛剤により毛髪を染色するための酸性染料用染毛助剤。

(2) 乳化組成物中に有機カルボン酸0.01~0.5重量%をさらに含有して成る請求項1記載の酸性染料用染毛助剤。

(3) 乳化組成物中にアルコール、流動パラフィン、流動イソパラフィンから成る溶剤のうち少なくとも一種をさらに含有して成る請求項1記載の酸性染料用染毛助剤。

(4) スクワレン部分水素化物のヨウ素価が3以下

である請求項1記載の酸性染料用染毛助剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、人の毛髪または犬、猫などの獣毛を染色するに際し、皮膚障害の少ないより安全で、かつ自然の風合いを与え、しかも染色度合を高める染毛助剤に関する。

〔従来の技術とその課題〕

従来毛髪を染色する方法としては、第1剤に染料としてパラフェニレンジアミンなどの芳香族アミノ化合物を代表とする酸化染料を用い、酸化剤としての過酸化水素から成る第2剤とを用い、使用時に第1剤と第2剤とを混合して毛髪に適用し、酸化染料分子を毛髪内部に浸透させ、過酸化水素が発生する発色期の酸素で毛髪を脱色すると同時に、酸化染料を酸化重合させて発色させる染色方法が知られている。

しかしながら、かかる染毛剤には使用上種々の問題がある。例えば、アルカリ剤の配合により第1剤のpH値は8を超え、通常pH値10~11

と極めて高く、強い刺激性を示す。また、アルカリ剤としてアンモニアを使用するときはその強い刺激性により使用に不快感を伴い、料による芳香付加が困難であるという問題がある。さらに、アルカリ剤の配合により毛髪が損傷し易く、殊にアミン類は不揮発性のものが多く、使用時に毛髪に残留し易く、毛髪の光沢が消失したり、毛髪の引き裂き強度が低下したり、パサ付いたりする問題がある。これと同様な問題が過酸化水素の使用にもある。すなわち過酸化水素の脱色作用により毛髪の損傷はもとより、頭皮のカブレすら起こす原因となる。一方、白髪の染色に使用する場合には黒髪までも脱色し、髪全体を色褪せた状態にする問題もある。

さらに重要な問題として、酸化染料の代表であるパラフェニレンジアミンは皮膚炎を起こすことが知られており、その類似物質の中には実験動物に対して発ガン性が確認されたものすらある。一方、より安全な染色方法としてタール系酸性染料を染色剤とする方法がある。この方法は安全面

では優れているが、酸化染料を使用する方法に比べて毛髪に対する染色力や染色後の毛髪の耐久性において劣るために未だ十分ではない。例えばタール系酸性染料による染色方法の中で実用化されているものとして酸性染料をベンジルアルコールに分散もしくは溶解させて成る毛髪用染色剤があるが、ベンジルアルコールの不快感があると共に染色性それ自体も必ずしも十分ではない。

本願発明者らは先に特願昭63-241578号においてタール系酸性染料のもつ欠点を補うべくスクワレン、スクワラン、スクワレン部分水素添加物から選択された少なくとも一種とタール系酸性染料とから成る新規な毛髪染毛用組成物を開示した。

本発明はさらに、毛髪を染毛する際に本発明の染毛助剤を用いて毛髪を前処理することによりタール系酸性染料の欠点である染色後の染毛度、耐久性を著しく向上させ得る染毛助剤を提供するものである。

〔課題を解決するための手段〕

すなわち、本発明によればスクワレン、スクワラン、スクワレン部分水素添加物から選択される少なくとも一種以上を必須成分として含み、非イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤のいずれかにより乳化され、かつpH値が3.0以上7.0未満である乳化組成物から成る、酸性染料を用いた染毛剤により毛髪を染色するための酸性染料用染毛助剤が提供される。

本発明の乳化組成物中には、必要に応じて有機カルボン酸を0.01~0.5重量%含有することができる。

さらに本発明の乳化組成物中には、必要に応じて溶剤としてのアルコール、流動パラフィン、流動イソパラフィンのうち少なくとも一種を含有することができる。

本発明の乳化組成物から成る染毛助剤に使用するスクワレン部分水素化物のヨウ素価は3以下であることが好ましい。以下、本発明をさらに詳しく説明する。

〔作用〕

本発明の乳化組成物中にはスクワレン、スクワラン、スクワレン部分水素添加物から選択された少なくとも一種が必須成分として含まれる。スクワレンは鮫などの魚類の肝油から採取されるものやオリーブなどの植物から採取されるものなど何れも使用できる。スクワランはスクワレンの完全水素化物または合成スクワランの何れでもよい。またスクワレン部分水素添加物はスクワレンを部分水素添加したものであれば何れも使用可能であるが、ヨウ素価が3以下のものが特に好ましく使用される。これらは混合しても使用できるが、酸化安定性の点からスクワランまたはヨウ素価3以下のスクワレン部分水素化物の使用が好ましい。これらは何れも疎水性であるため乳化して使用する。

本発明に使用する界面活性剤は、非イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤のいずれもが使用または併用できる。具体的には、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポ

リオキシエチレンポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、モノステアリン酸グリセリン、モノステアリン酸ソルビタン、モノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、塩化ジステアリルメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタインなどが挙げられる。

これらの界面活性剤の使用量は、スクワレン、スクワラン、スクワレン部分水素添加物から選択される少なくとも一種100重量部に対して1〜200重量部、好ましくは1〜100重量部である。

また、本発明の乳化組成物から成る酸性染料用染毛助剤中に含まれる有機カルボン酸は炭素数3〜10の有機カルボン酸であって、具体的にはコハク酸、乳酸、リンゴ酸、サルチル酸、および安息香酸などが挙げられる。これらの有機カルボン酸の作用は、酸性染料による処理前に毛髪を弱酸性領域とする、本発明の乳化組成物のpH値を3.0以上〜7.0未満に調整する、乳化組成物

に熱安定性と貯蔵安定性を付与する、組成物に防かび性と防腐性を付与する等である。その使用量は乳化組成物100重量部に対して0.01〜0.5重量部であり、乳化組成物に混入した結果組成物のpH値が3.0以上7.0未満、好ましくは毛髪の等電点4.5に近い4.0〜5.0の範囲になるようにする。

本発明に用いる溶剤としては、アルコール、流動パラフィン、軽質流動パラフィン、流動イソパラフィンのほか、化粧品業界で使用する各種溶剤が使用できる。具体的には、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類、アセトンなどのケトン類、エチルエーテル等のエーテル類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のアルキレンカーボネート類、N-メチルピロリドンなどのN-アルキルピロリドン類、流動パラフィン、流動イソパラフィンなどの炭化水素油、ミントオイル、ホホバ油などの天然油脂、シリコン油などが挙げら

れる。これらは単独でも混合しても使用でき、使用量も特に限定されない。

この他、本発明の乳化組成物から成る染毛助剤には、通常の化粧品に使用する増粘剤が使用できる。例えば、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロースなどのセルロース類、ステアリン酸などの高級脂肪酸類、密ロウ、木ロウ、カルナウバワックス、ラノリンなどの動植物性ワックス、およびセラック、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックスなどの炭化水素ワックスなどが挙げられる。

また、通常の化粧品に使用される天然および/または合成香料、酸化防止剤、殺菌剤、防腐剤、および防かび剤などの公知の添加剤を適宜に添加できる。

本発明の染毛助剤は、水系溶液、乳液、クリーム、ペースト、ゲルなどいずれの形状でも使用できる。

本発明の染毛助剤を使用するに当たっての染毛剤の種類は特に限定されないが、染色後の染毛

度、耐久性において差点が見られるタール系酸性染料を用いた染毛剤と併用するとき、特に効果が顕著である。ここでいうタール系酸性染料とは、「医薬品等に使用することができるタール色素を定める政令」で定められた染料中の酸性染料で、例えば、赤色2号〔1-(4-スルホ-1-ナフテルアゾ)-2-ナフトール3, 8-ジスルホン酸ナトリウム塩〕、赤色106号〔9-(4'-スルホ-2'-スルホニウムフェニル)-8-ジエチルアミノ-3-(N, N-ジエチルイミノ)-3-イソキサントニンモノナトリウム塩〕、赤色227号〔8-アミノ-2-フェニルアゾ-1-ナフトール-3, 8-ジスルホン酸ジナトリウム塩〕、赤色504〔2-(5-スルホ-2, 4-キシリルアゾ)-1-ナフトール-4-スルホン酸ジナトリウム塩〕、橙色205号〔1-パラスルホフェニルアゾ-2-ナフトールモノナトリウム塩〕、黒色401号〔8-アミノ-7-パラニトロフェニルアゾ-2-フェニルアゾ-1-ナフトール-3, 8-ジスルホン酸ジナトリウ

ム塩〕等がある。

本発明の染毛助剤の使用方法を従来法と比較すると次のようである。

すなわち従来の染毛手順が、予め洗剤（シャンプーなど）により十分洗髪した毛髪を必要に応じてリンスしてから50℃で15分間染毛剤に浸漬または塗布するのに対して、本発明の染毛助剤を用いた前処理では、洗剤（シャンプーなど）により洗髪後、リンスを施し、その後、またはリンス液と同時に、毛髪を本発明の染毛助剤に浸漬、または塗布する。軽く水洗後、染毛剤で染毛処理を行い、続いて水で濯ぎ、最後にリンスを施す。あるいは、染毛処理後に軽く水でそそぐ際に本発明の染毛助剤に浸漬または塗布してもよい。これら本発明の染毛助剤の浸漬または塗布は必要に応じて数回繰り返すことができる。

ここで、リンス剤と本発明の染毛助剤との違いについて説明する。まず、リンス剤はシャンプーで洗髪した後頭髪を柔軟にし、自然な光沢を付与し、櫛通しを良好にするためのコンディショニング

剤である。従来石けんによる洗髪が行われた時代には、石けんのアルカリ性を中和する目的でクエン酸、酒石酸などを配合した酸性リンス剤が用いられたが、現在では専らカチオン系の界面活性剤が主流になっている。カチオン系界面活性剤は頭髪のケラチン蛋白に吸着して膜を形成し、その結果頭髪に柔軟性を付与し、かつ自然な光沢を与える作用をする。そのたの成分として、頭髪の光沢や柔軟性を向上させる目的で本発明の染毛助剤にも配合されているスクワラン、ラノリン誘導体、高級アルコール、シリコン油などが添加されている場合もあるが、補助的添加剤であり、リンスの目的はあくまでも頭髪をしなやかに櫛通しをよくすることにある。

これに対して本発明の染毛助剤はpH値が3.0以上7.0未満の酸性型乳化組成物で、酸性染料による染毛時に前処理により毛髪を予め等電点に近く酸性となし油成分のスクワラン等を毛髪に塗布することにより、染毛時の染色度の改善を目的としておりリンス剤とはその使用目的を異

にする。

また、本発明者らは先に特願昭83-189448号においてスクワレンおよびスクワランの乳化組成物を開示した。この乳化組成物は本発明と同様にスクワレンおよび／またはスクワランをポリオキシエチレンソルビタンモノオレエートなどの界面活性剤で乳化し、乳化物の安定性を維持する目的でコハク酸などの炭素数8以下の飽和有機モノまたはジカルボン酸を添加している。この乳化組成物は使用分野が化粧品、繊維処理剤および溶剤であり、有機カルボン酸を乳化安定剤として使用するのが特徴である。その含有量も0.5～5重量部（0.25～4.3重量%に該当）と多量である。これに対して本発明では利用分野が染毛前処理用であり、染毛時の染色度の改善が目的であり、有機カルボン酸の添加目的も組成物のpH値の調節が主目的で併せて乳化組成物の腐敗防止と安定性を計るためにある。その合計量も0.01～0.5重量部（0.01～0.5重量%）と少量である。

#### 【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例のみに限定されることを意味するものではない。

#### 実施例1

##### （配合方法）

スクワレン部分水素化物（ヨウ素価0.5）20gに攪拌下ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート2.5gを徐々に添加した。次いでポリオキシエチレントリオレエート2.5g、ソルビタンモノオレエート3.75g、n-ブタノール5gを徐々に添加した。これを「A液」とする。別に、コハク酸0.15gを精秤し、精製水88.1gに溶解した。これを「B」液とした。最後に「B液」を「A液」に徐々に添加してスクワレン部分水素化物20重量%含有乳化物とし、染毛助剤を得た。

##### （染色度合の測定方法）

毛髪の染色度合を調べるには毛髪を黒色のタール系酸性染料で染毛し、次いで毛髪の黒色化の度

合を明度指数J<sub>M</sub>(JIS Z 8729準拠)を測定して比較した。具体的に次のようである。

漂白された人の毛髪3gを洗剤(シャンプー)により十分洗淨し、リンス後前記配合による染毛助剤に常温で10分間浸漬し、軽く水洗後水を切り、下記組成の公定タール系酸性染料を配合した黒色染毛剤に50℃で15分間浸漬して染毛処理し、水で軽く濯いで付着染料を除去後風乾した。

赤色106号 0.05

赤色227号 0.05

赤色504号 0.75

褐色205号 0.25

黒色401号 1.0

この毛髪の明度指数J<sub>M</sub>を色度計(スガ試験機特製SMカラーコンピューターSM-3型)により測定し、表1に結果を示した。明度指数J<sub>M</sub>の値の小さい方が染色度合がよいことを示す。

#### 実施例2

スクワレン部分水素化物の代わりにスクワラン(ヨウ素価0.01)を用い、n-ブタノール5

gの代わりにn-ブタノール2gおよびベンジルアルコール3g、コハク酸の代わりにサルチル酸を用いた以外は実施例1を繰り返した。その結果を表1に示した。

#### 実施例3

n-ブタノール5gの代わりにn-ブタノール1gおよびベンジルアルコール4gを用い、コハク酸0.15gの代わりにコハク酸0.1gおよびサルチル酸0.05gを用いた以外は実施例1を繰り返した。結果を表1に示した。

#### 実施例4

スクワレン部分水素化物の代わりにスクワレンを、ポリオキシソルビタンモノオレエート2.5gを8gに、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエートの2.5gを2gに、ソルビタンモノオレエートの3.75gを0gに、コハク酸0.15gの代わりにサルチル酸0.15gを、精製水86.1gを64.85gにした以外は実施例1を繰り返した。結果を表1に示した。

#### 実施例5

で実用的に満足できるものとなった。

その上、本発明の染毛助剤は酸性でpH値が毛髪の等電点に近い値に調整されているために髪や頭皮を痛めることがなく極めて安全で、該染毛助剤を用いることで髪の自然の風合いや艶を損なうことはない。

本発明の染毛助剤がタール系酸性染料による染毛剤に対しても優れた染色度を与える理由は明らかではないが、人の毛髪、犬、猫などの獣毛などの動物性組織に対してスクワラン、またはスクワレン部分水素化物が優れた浸透性を有することから、これらを毛髪の等電点に近い酸性領域で十分な量だけ毛髪に付与しておけば、タール系酸性染料も同時に毛髪組織に確実に浸透、定着することができ、その為に染色度や染色後の耐久性が格段と向上するものと推定される。

スクワレン部分水素化物20gの代わりにスクワラン(ヨウ素価0.01)16gおよび流動イソパラフィン(粘度20.09cP@25℃、日本石油化学特製、商品名「アイソラナーR」)4gを用いた以外は実施例1を繰り返した。結果を表1に示した。

#### 比較例1

実施例1の染色度合測定操作を繰り返し、その中で前記染毛助剤への浸透操作(本発明の染毛助剤による前処理操作)を省いた結果を表1に示した。明らかに明度指数J<sub>M</sub>が大きくなっていることが分かる。

#### 【発明の効果】

毛髪用染料としてのタール系酸性染料は従来、ベンジルアルコールを併用することによる染色時の不快臭と共に、実用面で最も重要な染色性および耐久性の点が酸化染料に比べて不十分であった。しかし本発明の染毛助剤による前処理によれば従来のタール系酸性染料による染毛剤を用いても染色性が著しく向上し、その分耐久性も増加し

表 1 染 色 度

配合割合	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
リンスの有無	有り	有り	有り	無し	有り	有り
スクワレン				20		
スクワレン部分水素化物	20		20			
スクワラン		20			18	
n-ブタノール	5	2	1	5	5	
ベンジルアルコール		3	4			
旋動イソパラフィン					4	
ポリオキシエチレンソルビタン-						
モノオレエート	2.5	2.5	2.5	8	2.5	
ポリオキシエチレンソルビタン-						
トリオレート	2.5	2.5	2.5	2	2.5	
ソルビタンモノオレエート	3.75	3.75	3.75		3.75	
コハク酸	0.15		0.1		0.15	
サルチル酸		0.15	0.05	0.15		
精製水	88.1	88.1	88.1	84.85	88.1	
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	0.0
明度指数J <sub>1</sub> ※	18	18	18.2	18.1	18.3	21